ÜBER EINIGE ABKÖMMLINGE

DER

CHLORNITROBENZOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

HEINRICH WELTZ

AUS SPEYER.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Hübner unternommen.

An dieser Stelle ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hübner für die stets bereitwillige und gütige Unterstützung, die mir derselbe bei meinen Arbeiten zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Auch den Herren Prof. Dr. Laubenheimer, Dr. Leuckhart und Dr. Jannasch sage ich für das meiner Arbeit geschenkte Interesse und die werthvollen Rathschläge, durch die mich dieselben unterstützten, meinen besten Dank.

Ebensowenig kann ich es unterlassen, an dieser Stelle Herrn Dr. Halenke, Vorstand der pfälzischen Kreisversuchsstation, für die Förderung, die meine Studien durch denselben erfuhren, meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0170

Geschichtlicher Ueberblick.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf das, durch Chloriren von Benzol erhaltene, Produkt ist zuerst näher von Riche [1]) untersucht worden. Derselbe fand, dass das einfach gechlorte Benzol bei kurzem Kochen mit concentrirter Salpetersäure ein nitrirtes Oel liefert, das beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrt.

Die Formel dieses Körpers ist nach Riche $C_{12}H_4ClNO_4$,[2]) den Schmelzpunkt fand er bei 78° C. und gab an, dass die Verbindung bei 74° C. wieder erstarrte, in Wasser wenig, in beträchtlicher Menge dagegen in heissem Alkohol und Aether löslich sei, und mit Schwefelammonium reducirt eine sehr stark nach Anilin riechende Base liefere.

Diese Versuche wiederholte später Jungfleisch [3]), der dabei fand, dass der von Riche dargestellte Körper ein Gemisch von zwei Isomeren war, welche er durch Behandeln mit kaltem Weingeist trennte, worin die eine sehr wenig, die andere Verbindung sehr leicht löslich war. Erstere schmolz bei 83° und wurde von ihm als α-Verbindung bezeichnet, während er letztere, die den Schmelzpunkt 15° zeigte, als β-Verbindung ansprach.

Engelhardt und Latschinoff [4]) begegneten bei

---

[1]) Compt. rend. LIII. 586.
[2]) Alte Formel.
[3]) Will. Jahresber. 1868. S. 343.
[4]) Berl. Ber. 1870, S. 200.

ihren Versuchen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Nitrophenole zwei Verbindungen, die sie mit den von Jungfleisch dargestellten identisch fanden.

Auch v. Richter [1]) fand bei Wiederholung die Jungfleisch'schen Angaben in Bezug auf die α-Verbindung bestätigt, während die β-Verbindung von ihm in flüssigem Zustande erhalten wurde.

Richter trennte dieselben durch Destillation mit Wasserdampf, wobei das flüssige Produkt zuletzt überging. Er erhielt Letzteres nur in sehr untergeordneter Menge.

Griess erhielt aus Nitranilin, indem er dieses in die salzsaure Diazoverbindung überführte, und das mit Platinchlorid und Alkohol ausgefällte Platindoppelsalz mit Binatriumcarbonat destillirte, die dritte Isomere. Das erhaltene Chlornitrobenzol reinigte er durch Destillation mit Wasserdampf und fand den Schmelzpunkt bei 46° C. In analoger Weise stellte er sich aus Paranitranilin ein bei 83° schmelzendes Produkt dar.

Um dieselbe Zeit erhielt auch Körner [2]) nach Griess' Methode einen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 47,9° C. lag.

Beilstein und Kurbatow [3]), welche das bei 83° C. schmelzende Produkt durch Behandlung von Nitrochloranilin mit Salpetrigsäure erhielten, wiesen die Beziehungen nach, in denen die Chlornitrobenzole zu den Chlorphenolen stehen.

Die als Ortho- resp. Para-Derivate angesprochenen Chlornitrobenzole trennten sie nicht als solche, sondern nach Ueberführung in die entsprechenden schwefelsauren Chloraniline, indem sie mit Wasserdampf destillirten.

---

[1]) Berl. Ber. 1871, S. 463.
[2]) Will. Jahresber. 1875, S. 317.
[3]) Berl. Ber. 1874, S. 1395.

Das schwefelsaure Orthochloranilin wird hierbei zerlegt und geht als Orthochloranilin in das Destillat über, während die Paraverbindung aus dem Rückstande leicht rein gewonnen wird.

Im Jahre 1874 machte Laubenheimer [1]) die interessante Beobachtung, dass es nicht gleichgültig für die entstehenden Modificationen ist, ob einerseits die Nitrogruppe in Chlorbenzol eingeführt, oder andererseits Nitrobenzol chlorirt wird.

Bei jener Methode resultirt neben dem bei 83° C. schmelzenden Körper ein flüssiges Produkt, während nach dieser Laubenheimer das von Griess aus dem Platindoppelsalz der Diazoverbindung des Metanitranilins dargestellte Metaprodukt erhielt.

Demnach entstehen bei dem Eintritt der Nitrogruppe in Chlorbenzol andere Produkte, als bei der Einführung von Chlor in Nitrobenzol. Laubenheimer hatte Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod mit Chlor behandelt, und so das erwähnte Produkt erhalten, welches später Beilstein und Kurbatow [2]) auf dieselbe Weise darstellten, jedoch bei Anwendung von Antimontrichlorid statt Jod unter rascherer Einwirkung des Chlors auf das Nitrobenzol in reicherer Ausbeute erzielten.

Laubenheimer[3]) erhielt bei der Chlorirung des Nitrobenzols neben dem bei 45° C. schmelzenden Körper die bei 15° C. schmelzende Modification, während Beilstein und Kurbatow [4]) nach dem angegebenen Verfahren neben der bei 45° C. schmelzenden Verbindung die Paraverbindung fanden.

---

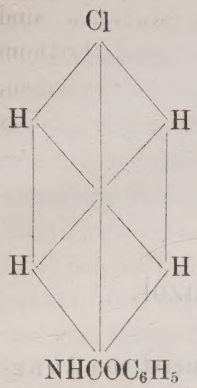
[1]) Berl. Ber. 1874. S. 1765.
[2]) Ibid. 1875. S. 1417.
[3]) Privatmittheilungen.
[4]) Berl. Ber. 1877. S. 711.

Diese direkt sich widersprechenden Angaben sind entweder, was nicht wahrscheinlich ist, auf einen Irrthum zurückzuführen, oder die genannten Forscher scheinen, da kein direkter Beweis über die Stellung des Chlors zur Nitrogruppe vorliegt, die einzelnen als Para-, Meta- oder Orthoverbindungen anzusprechenden Verbindungen nicht gehörig auseinandergehalten zu haben.

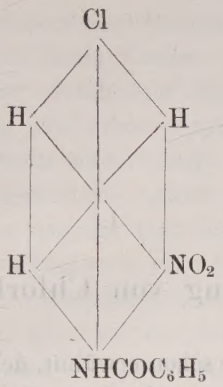
Nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise wird die bei 83° C. schmelzende als Parachlornitrobenzol, die bei 45° C. schmelzende als Meta- und die bei 15° C. fest werdende als Orthoverbindung angesehen. Ein endgültiger Beweis, dass die Beziehungen in der That den Verhältnissen entsprechen, ist bis jetzt noch nicht erbracht. Es schien mir desshalb von Interesse, nach dieser Richtung hin einige Versuche anzustellen.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich zumeist von dem Gedanken geleitet, dass nach den von Hübner besonders erkannten Gesetzmässigkeiten bei der Nitrirung substituirter Benzole zunächst das, dem in der Parabeziehung chlorirten Nitrobenzol entsprechende, Anilin in der Orthobeziehung zur Amidogruppe beziehentlich Metabeziehung zum substituirten Chloratom sich nitriren lassen würde. Ein entsprechendes monoacetylirtes beziehungsweise benzoylirtes Derivat dieses Chlornitranilins musste nach Hübners Versuchen in eine entsprechende Anhydroverbindung sich leicht überführen lassen.

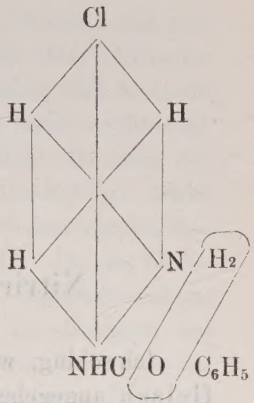
Bei meinen Versuchen ging ich zunächst von den Chlornitrobenzolen aus, führte diese in die entsprechenden Aniline über, benzoylirte dieselben und unterzog zunächst das Paraderivat, da es, wie bemerkt, die Bildung der Anhydrobase voraussetzen liess, und die Verbindungen desselben sich ausserdem durch die ausgeprägteste Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, der Nitrirung und nachherigen Amidirung.



Parachlorbenzanilid.



Nitro-Parachlorbenzanilid.



Anhydroparamonochloramidobenzanilid.

I.

Nitrirung von Chlorbenzol.

Ich schlug, wie schon erwähnt, den zuerst von Jungfleisch angegebenen und von v. Richter wiederholten Weg der Nitrirung des Chlorbenzols ein, um zwei der Chlornitrobenzole zu erhalten. Zu diesem Zwecke trug ich Chlorbenzol nach und nach in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure von dem spezifischen Gewicht von 1,55 ein, und fällte dann die Nitroverbindung durch Wasser aus. Die sich abscheidende Masse war theilweise fest, theilweise von ölartiger Consistenz. Nun suchte ich die beiden Verbindungen durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf zu reinigen, nach von v. Richter's Vorschrift; anfangs gelang dies zwar, indem nur die feste Chlornitroverbindung überging, als aber ein Theil derselben destillirt war, ging die ölartige Verbindung fast in gleicher Menge mit über. Die Trennung dieses Restes nahm ich in Folge dessen nach Ueberführung der Nitroverbindung in die Amidoverbindung vor, wie weiter unten angegeben wird.

Die zuerst übergegangene Verbindung zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 85° C. Sie ist in kalten Alkohol schwerer löslich als in heissem, ihr Siedepunkt liegt bei 242° C.

Die bei der Nitrirung entstehende andere Isomere reinigte ich durch oftmaliges Gefrierenlassen, langsames

Aufthauen und Abgiessen des flüssigen Theiles, wodurch ich schliesslich einen festen Körper von dem Schmelzpunkt 19° C. erhielt. Nach dem Aussehen des Körpers lag die Vermuthung nahe, dass er noch nicht vollständig rein sei, ich wiederholte daher einige Male die oben beschriebene Reinigungsmethode, jedoch ohne Erfolg. Nach Laubenheimer's Angabe liegt der Schmelzpunkt bei 32,5° C., nach Jungfleisch bei 15° C. Da die Siedepunkte der beiden Verbindungen fast zusammenfallen, der der festen liegt bei 242° C., der der flüssigen bei 243° C., so wurde eine Fractionirung, die bei einer so geringen Differenz der Siedepunkte nicht zum Ziele geführt haben würde, nicht versucht.

Diese letztere Verbindung entsteht hier in untergeordneter Menge.

II.

Chlorirung von Nitrobenzol.

Zu meinem Versuch wurden 800 Grm., mit 5% Jod versetztes, Nitrobenzol in drei mittelgrosse Kolben vertheilt und ohne zu erwärmen ein kräftiger Chlorstrom hindurch geleitet. Beilstein und Kurbatow[1]) gaben an, dass eine äussere Wärmezufuhr geboten sei, ein vorläufiger Versuch überzeugte mich jedoch, dass die Einwirkung des Chlors dann eine geringere ist, dass dagegen die bei der Reaktion selbst entstehende Wärme vollständig ausreicht, um die Umsetzung im Gange zu erhalten; ausserdem fand ich, namentlich hinsichtlich der Reinigung, einen Zusatz von Jod vortheilhafter, als den von Beilstein und Kurbatow empfohlenen Zusatz von Antimon-

[1]) Berl. Ber. 1875. S. 1417.

trichlorid. Ich leitete so lange Chlor ein, bis etwas mehr als die berechnete Menge absorbirt war, weil auch ein kleiner Theil des Chlors dazu verwandt wird, das Jod in Jodtrichlorid zu verwandeln. Alsdann brachte ich die Flüssigkeit in eine Kältemischung, liess die Masse erstarren, presste den festen Theil von der anhaftenden Flüssigkeit ab, und fractionirte, zuerst bei offenen Kölbchen, um die Joddämpfe entweichen zu lassen; nachher wurde stärker erhitzt, das bei 240—242° C. Uebergegangene gesondert aufgefangen und noch einige Male rektifizirt.

Die in einer Kältemischung wieder zum Erstarren gebrachte Masse wurde dann abermals abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt 45° C. zeigte. Die Verbindung bildete schöne, wohlausgebildete, gelbe, rhombische Krystalle, die in Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht löslich sind. Das nach Laubenheimer daneben in geringer Menge entstehende, bei 15° C. schmelzende Chlornitrobenzol konnte ich nicht wahrnehmen, ebensowenig die nach Beilstein und Kurbatow nebenbei entstehende, bei 83° C. schmelzende Modification.

Dagegen blieb bei der Fractionirung eines Theiles ein hochsiedender Körper von dem Schmelzpunkt 226° zurück. Derselbe krystallisirte aus Alkohol in schönen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, und war in Benzol sehr leicht löslich.

0,111 Grm. dieses Körpers lieferten, der Analyse unterworfen, nach der Carius'schen Methode 0,3357 Grm. Chlorsilber entsprechend 74,77% Cl.

	Berechnet:		Gefunden:
C_6	= 72 =	25,26%	—
Cl_6	= 213 =	74,74%	74,77%
	= 285 =	100,00%	

Das hochsiedende Produkt zeigte darnach die Zusammensetzung von Perchlorbenzol, und auch seine Eigenschaften liessen keinen Zweifel an der Identität beider Verbindungen.

Die Laubenheimer'schen Angaben, in Betreff der Chlorirung von Nitrobenzol, fand ich demnach vollständig bestätigt, ebenso die Angabe [1]), dass das hierbei als Nebenprodukt entstehende Perchlorbenzol nur bei der Chlorirung von benzolhaltigem Nitrobenzol entstehe: Denn in einem anderen Falle, als das Nitrobenzol vor dem Chloriren sorgfältig gereinigt war, erhielt ich keine Spur von Perchlorbenzol.

Parachloranilin [2]).

$C_6H_4\overset{l}{\underset{Cl}{N_p}}H_2$ Schmelzpunkt 71°.

Das bei 83° schmelzende Chlornitrobenzol wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt.

Die Reduktion unterstützte ich durch vorsichtiges Erwärmen. Nach beendeter Reaktion wurde mit Natriumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion versetzt, das Gemenge in eine Kupferblase gebracht, und die Base mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Sie ist in Eisessig und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in sehr schönen, grossen, rhombischen Prismen. Der Siedepunkt liegt bei 230 bis 231° C.

Orthochloranilin,

flüssig.

Zur Darstellung von Orthochloranilin wurde theils der bei 19° schmelzende Körper angewendet, theils der

[1]) Berl. Ber. 1875, S. 1621.

[2]) Annalen 53, S. 1. — Ibid. 176, S. 27. — Ibid. 176, S. 355.

obenerwähnte, bei der Krystallisation des Parachlornitrobenzols erhaltene Rückstand zur Amidirung verwendet.

Die gebildeten Aniline wurden in die schwefelsauren Salze übergeführt und durch etwa zwölfmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und schliessliches Auslesen der Krystalle gereinigt.

Durch Fractionirung trennte ich dann die freie Base vollständig von dem zuletzt übergehenden Theile, dem Parachloranilin. Den Siedepunkt fand ich trotz mehrmaliger Fractionirung nicht, wie angegeben, bei 207° C., sondern bei 213—215° C.

Das Orthochloranilin bildet eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Metachloranilin,

flüssig.

Auf analoge Weise wurde ein Chloranilin aus der bei 45° C. schmelzenden Modification erhalten. Die Reduktion geht hier leichter vor sich, es ist daher vortheilhaft, nur schwach zu erwärmen. Auch diese Verbindung wurde zunächst mit Wasserdampf abgetrieben. Zur weiteren Reinigung führte ich dieselbe in das schön krystallisirende salzsaure Salz über. Der Siedepunkt der freien Base liegt bei 230° C. Selbst in einer Kältemischung gelang es mir nicht, dieselbe in festem Zustande zu erhalten.

Die salzsauren Salze der drei Chloraniline zeigen ein sehr ausgebildetes Krystallisationsvermögen und sind sämmtlich in Wasser löslich.

Parachlorbenzanilid.

$C_6H_4{}^{Cl}_{p}{}^{t}NHCOC_6H_5$ Schmelzpunkt 190°.

Parachloranilin wird in fein pulverisirtem Zustande

mit der berechneten Menge Benzoylchlorid im zugeschlossenen Rohre auf 120° erhitzt.

Folgende Gleichung veranschaulicht die dabei stattfindende Umsetzung:

Das Rohprodukt wurde dann durch Einleiten von Wasserdampf in die Lösung desselben von dem überschüssigen Benzoylchlorid befreit, und aus Eisessig nach mehrmaligem Umkrystallisiren in schönen, farblosen Nadeln erhalten.

Es ist in Eisessig, Benzol und Aceton leicht, dagegen schwer löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

0,2970 Grm. der Verbindung lieferten 0,7370 Grm. CO_2, entsprechend 0,201 Grm. C = 67,68% und 0,1253 Grm. H_2O, entsprechend 0,01392 Grm. H = 4,68%.

1. Stickstoffbestimmung (nach Dumas).

0,343 Grm. der lufttrockenen Verbindung gaben 19 C. C. Stickstoff gemessen bei 9° C. und der Barometerhöhe von 755 mm, entsprechend 0,0227 Grm. N = 6,61%.

2. Stickstoffbestimmung.

0,4850 Grm. Substanz lieferten 26 C. C. Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und einer Temperatur von 11° C., entsprechend 0,0309 Grm. Stickstoff = 6,37%.

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{13}	= 156	= 67,39%	67,68%	—
H_{10}	= 10	= 4,32 „	4,68 „	—
N	= 14	= 6,05 „	6,61 „	6,37%
Cl	= 35,5	= 15,33 „	—	—
O	= 16	= 6,91 „	—	—
	231,5	= 100,00%		

Orthochlorbenzanilid.

$C_6H_4{}^{I}_{Cl}{}^{NHCOC_6H_5}_{O}$ Schmelzpunkt 120° C.

Um diese Verbindung darzustellen, brachte ich das flüssige Orthochloranilin mit Benzoylchlorid in eine Röhre zusammen; schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine sehr heftige Reaktion ein. Nachdem dieselbe etwas nachgelassen hatte, schloss ich die Röhre und behandelte das Gemisch, wie bei der Paraverbindung angegeben, nur liess ich die Temperatur hier nur auf 90° C. kommen.

Das Orthochlorbenzanilid wurde zuerst einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, und da der Schmelzpunkt sich noch nicht constant erwies, versuchte ich ein Umkrystallisiren aus Aceton und Benzol.

Aus letzterem Lösungsmittel erhielt ich schöne, farblose Nadeln. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Aceton, Eisessig und heissem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

0,2928 Grm. der Verbindung lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,7218 Grm. CO_2, entsprechend 0,19685 Grm. C = 67,23%, und 0,1180 Grm. H_2O, entsprechend 0,01311 Grm. H = 4,48%.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{13}	= 156	= 67,39%	67,23%
H_{10}	= 10	= 4,32 „	4,48 „
N	= 14	= 6,05 „	—
Cl	= 35,5	= 15,33 „	—
O	= 16	= 6,91 „	—
	231,5	= 100,00%	

Metachlorbenzanilid.

$C_6H_4{}^{m}_{Cl}{}^{I}NHCOC_6H_5$ Schmelzpunkt 122° C.

Durch Einwirkung von salzsaurem Metachloranilin auf Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohre erhielt ich dieses Produkt.

Die Bedingungen waren sonst die gleichen, wie bei der Darstellung der Paraverbindung.

Rein erhielt ich den Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, woraus er in schönen, kleinen, farblosen Nadeln krystallisirt.

Er ist in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

0,2638 Grm. der Verbindung lieferten 0,6550 Grm. CO_2, entsprechend 0,1785 Grm. C = 67,68%, und 0,1094 Grm. H_2O, entsprechend 0,0122 Grm. H = 4,61%.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{13}	= 156	= 67,39%	67,68%
H_{10}	= 10	= 4,32 „	4,61 „
N	= 14	= 6,05 „	—
Cl	= 35,5	= 15,33 „	—
O	= 16	= 6,91 „	—
	231,5	= 100,00%	

Zur weiteren scharfen Kennzeichnung der Chloraniline wurden folgende sogenannten Urethane dargestellt:

Parachlorphenylurethan.

$C_6H_4{}^{NHCOOC_2H_5}_{Cl\ p}$ Schmelzpunkt 91° C.

Fein pulverisirtes Parachloranilin wurde mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthyläther in eine trockene Glasröhre eingeschlossen und etwa zwanzig Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Nach der Beendigung der Reaktion wurde der flüssige Theil des Röhreninhalts abgegossen, der krystallisirte Theil zur Entfernung kleiner Mengen von salzsaurem Parachloranilin und überschüssig zugesetztem Chlorkohlensäureäther stark mit Wasser ausgewaschen, und der Rückstand in Alkohol gelöst.

Nach längerer Zeit erhielt ich sehr schöne, schwach gelb gefärbte längliche Tafeln.

Eine vorläufige krystallographische Untersuchung zeigte deren optisch zweiaxigen Charakter.

Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

0,2486 Grm. der lufttrockenen Substanz lieferten 0,4961 Grm. CO_2 entsprechend 0,1353 Grm. C = 54,42%, und 0,1155 Grm. H_2O entsprechend 0,0128 Grm. H = 5,16%.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	= 108	= 54,14%	54,42%
H_{10}	= 10	= 5,01 „	5,16 „
N	= 14	= 7,02 „	—
Cl	= 35,5	= 17,79 „	—
O_2	= 32	= 16,04 „	—
	199,5	= 100,00%	

Die Bildung dieses Urethans geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_4\begin{matrix}\overset{p}{Cl}\\ \overset{I}{NH}\end{matrix} + CO\begin{matrix}OC_2H_5\\ \overline{\quad Cl}\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\overset{p}{Cl}\\ \overset{I}{NHCOOC_2H_5}\end{matrix} + HCl$$

Der Aether ist in salzsäurehaltigem Wasser etwas löslich; das wässerige Filtrat enthält daher neben salzsaurem Parachloranilin noch ziemliche Mengen des Aethers gelöst; es wurde daher mit Ammonhydroxyd der Aether und das Chloranilin gefällt, und der erstere durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Orthochlorphenylurethan.

$$C_6H_4\begin{matrix}\overset{I}{NHCOOC_2H_5}\\ \overset{0}{Cl}\end{matrix} \quad \text{Schmelzpunkt } 87{,}5^0 \text{ C.}$$

Zur Darstellung dieses Körpers fügt man Chlorkohlensäureäther zu dem flüssigen Orthochloranilin langsam tropfenweise zu.

Jeder Tropfen ruft eine heftige Einwirkung hervor. Das so entstandene theilweise ölartige Produkt wurde zur Entfernung des Chlorkohlensäureäthers, der im Ueberschuss angewandt wurde, mit Wasser ausgewaschen. Auch dieses Urethan ist in Wasser etwas löslich, und man erhält nach einiger Zeit aus dem Waschwasser schöne, schwach gelblich gefärbte Tafeln desselben.

Das ausgewaschene Urethan wurde aus Alkohol und Aether umkrystallisirt und so in concentrisch gelagerten Nadeln von dem Schmelzpunkte 87,5° C. erhalten.

Das Orthochlorphenylurethan ist sehr leicht flüchtig und sublimirt in schönen, kleinen, rhombischen Prismen; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

0,1568 Grm. der bei 70° C. getrockneten Verbindung lieferten 0,3097 Grm. CO_2, entsprechend 0,0845 Grm. C = 53,87%, und 0,0703 Grm. H_2O, entsprechend 0,00781 Grm. H = 4,98%.

	Berechnet:			Gefunden:
C_9	= 108	=	54,14%	53,87%
H_{10}	= 10	=	5,01 „	4,98 „
N	= 14	=	7,02 „	—
Cl	= 35,5	=	17,79 „	—
O_2	= 32	=	16,04 „	—
	199,5	=	100,00%	

Monaethylparachloranilin.

$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{I}NHC_2H_5 \\ {}^{p}Cl \end{matrix}$ Siedepunkt 243 — 246° C.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Parachloranilin mit Jodäthyl in der berechneten Menge in eine Röhre einschliesst und etwa vierundzwanzig Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Die Umsetzung erfolgt dabei nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} {}^{I}NHH \\ {}^{p}Cl \end{matrix} + C_2H_5J = C_6H_4 \begin{matrix} {}^{I}NHC_2H_5 \\ {}^{p}Cl \end{matrix}, HJ.$$

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Jnhalt der Röhre zur Isolirung der gebildeten Base mit Kaliumhydroxydlösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mehrmals fractionirt. Das von 243—246° C. übergehende Produkt wurde gesondert aufgefangen. Zur Characterisirung der Verbindung wurde dieselbe mit Salzsäure und Platinchlorid in das Platindoppelsalz über-

geführt. Aus seiner Lösung krystallisirte nach einiger Zeit das Salz in warzenartigen Conglomeraten aus.

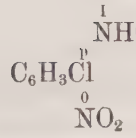
Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde die Verbindung gereinigt.

Platinbestimmung.

Aus 0,2904 Grm. des trockenen Salzes wurden durch Glühen 0,0787 Grm. Platin, entsprechend 27,10% Pt. erhalten.

Cl	Berechnet:		Gefunden:
$(C_6H_4NHC_2H_5HCl)_2Cl_4$	= 527	= 73,01%	—
Pt	= 194,5	= 26,99%	27,10%
	721,5	= 100,00%	

Parachlororthonitrobenzanilid.



Schmelzpunkt 134,5°.

Parachlorbenzanilid wurde in fein pulverisirtem Zustande in concentrirte, kalt gehaltene Salpetersäure langsam eingetragen und, nachdem eine vollständig klare Lösung entstanden war, die gebildete Nitroverbindung mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt.

Da der Körper, der Analyse unterworfen, Zahlen ergab, welche von den berechneten erheblich abwichen, so versuchte ich nacheinander die gebräuchlichsten Lösungsmittel, um die Verbindung durch gute Krystallisation von vermutheten Beimengungen zu trennen, und fand als das beste Aceton, in dem dieselbe sehr leicht löslich ist, und aus dem schöne gelbe Tafeln auskrystallisirten. Die Krystalle gehören einem optisch zweiaxigen System an.

Parachlororthonitrobenzanilid ist in Alkohol schwer, dagegen leicht löslich in Aether, Eisessig, Chloroform,

Petroleumäther, Benzol und Aceton. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig.

1) Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen.

0,3370 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 0,7121 Grm. CO_2, entsprechend 0,1942 Grm. C = 57,63%, ferner 0,1062 Grm. H_2O, entsprechend 0,0118 Grm. H = 3,50%.

2) Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

0,3086 Grm. der Verbindung ergaben unter sonst gleichen Umständen 0,6476 Grm. CO_2 entsprechend 0,1766 Grm. C = 57,23%, und 0,1028 Grm. H_2O, entsprechend 0,0114 Grm. H = 3,69%.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas.)

0,2184 Grm. der getrockneten Verbindung lieferten 22,0 C. C. Stickstoff bei einem Barometerstand von 752 mm und einer Temperatur von 26° C., hieraus ergeben sich 0,02415 Grm. N oder 11,09% N.

Chlorbestimmung.

0,1962 Grm. Nitroverbindung lieferten mit Kalk geglüht und Silbernitrat gefällt 0,1070 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0265 Grm. Cl = 13,48% Cl.

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{13} =	156 =	56,43%	57,63%	57,23%
H_9 =	9 =	3,27 „	3,50 „	3,69 „
N_2 =	28 =	10,14 „	11,09 „	—
Cl =	35,5 =	12,80 „	13,48 „	—
O_3 =	48 =	17,36 „	—	—
	276,5 =	100,00%		

Paramonochlororthonitranilin.

$$C_6H_3\overset{I}{NH_2}\overset{P}{Cl}\overset{O}{NO_2}$$ Schmelzpunkt: 116° C.

Zur Charakterisirung der im Vorstehenden beschriebenen Nitroverbindung wurde dieselbe zunächst durch längeres Kochen mit Kaliumhydroxyd zersetzt.

Die entstandene Säure wurde aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wurde mit Bariumcarbonat versetzt, und das nach dem Einengen der Lösung auskrystallisirende Salz mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, der Niederschlag von Bariumsulfat abfiltrirt, und aus dem Filtrat durch Krystallisation eine Säure erhalten, welche sich sowohl beim Erhitzen durch ihren eigenthümlichen Geruch, als auch durch ihren Schmelzpunkt, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 121° C. lag, als Benzoësäure zu erkennen gab.

Das bei der Zersetzung gewonnene basische Produkt wurde in Benzol gelöst, wobei ein kleiner Theil, der wahrscheinlich ein Chlornitrokaliumphenolat war, ungelöst blieb. Der in Benzol lösliche Theil wurde dann in Petroleumäther umkrystallisirt, woraus ich schöne orangerothe Nadeln erhielt, welche den Schmelzpunkt 116° C. zeigten.

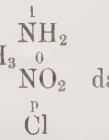
Die Verbindung sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich leicht in absolutem Alkohol, wenig in kaltem Wasser.

Stickstoffbestimmung.

0,1738 Grm. des Anilins lieferten 25,3 CCN bei einer Temperatur von 23° C. und einem Barometerstand von 748 mm. Dies entspricht 0,0281 Grm. N = 16,14% N

	Berechnet:		Gefunden:
C_6 =	72	= 41,74%	—
H_5 =	5	= 2,90 „	—
N_2 =	28	= 16,23 „	16,14%
Cl =	25,5	= 20,58 „	—
O_2 =	32	= 18,55 „	—
	172,5	= 100,00%	

Es liegt demnach hier ein Paramonochlororthonitranilin vor, und zwar ist es identisch mit dem beim Nitriren des Parachloracetanilids und dem von Körner[1]) aus Paradichlornitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen. Die Nitrirung ist demnach in derselben Weise erfolgt, wie bei dem Parachloracetanilid, und die von mir erhaltene Verbindung stellt darnach das Paramonochlororthonitranilin von der Formel



dar.

Auch die Eigenschaften lassen über die Identität der beiden Verbindungen keinen Zweifel.

Ich fand somit auch die Körner'sche Angabe des Schmelzpunktes von 116,4° C. bestätigt, abweichend von Laubenheimer[2]), der denselben bei 113,5° C. fand.

Die geringe Differenz zwischen meiner Angabe und der Körner'schen von 0,4° C. rührt wahrscheinlich von einer geringen Verunreinigung meines Präparates her.

[1]) Gazz. chim. ital. 1874.
[2]) Berl. Ber. 1875. S. 225

Anhydroparamonochloramidobenzanilid

[oder Parachloranhydrobenzphenylenamin,
Parachloranhydrobenzdiamidobenzol,
Anhydroparachlorbenzenylphenylendiamin.]

$$C_6H_3ClN\overset{N}{\underset{H}{\diagdown\!\!\diagup}}CC_6H_5$$ Schmelzpunkt 205° C.

Die Nitroverbindung wurde nun der Reduktion unterworfen, und so, wie vorauszusehen, eine Anhydrobase, nämlich das Anhydroparamonochloramidobenzanilid erhalten.

Zur Wasserstoffentwicklung wurden Zinn und Salzsäure angewandt. Die Reaktion musste von Anfang an durch Erwärmen unterstützt werden, wesshalb auch, wie sich später zeigen wird, eine Isolirung der Amidoverbindung nicht möglich war.

Nach dem Erkalten schied sich aus der zinnchlorürhaltigen Lösung ein weisser Niederschlag aus; derselbe wurde abfiltrirt und durch öfteres Waschen mit kaltem Wasser von dem mechanisch anhaftenden Zinnchlorür befreit. Er erwies sich als das salzsaure Salz der Anhydrobase. Aus dem Filtrate wurde, nach dem Abrauchen der Säure und Verdünnen mit Wasser, durch Schwefelwasserstoff das Zinn als Schwefelzinn gefällt. Aus dem Filtrate von Zinnsulfid schieden sich noch weitere Mengen des salzsauren Salzes aus.

Aus der Lösung des Salzes in heissem Wasser wurde mit Natriumacetat die Base gefällt, darauf dieselbe ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

Aus diesem Lösungsmittel erhält man sie in gelblich gefärbten Krystallen, die in viel heissem Wasser löslich sind, und sich daraus in sehr dünnen Nadeln abscheiden.

Das Anhydroparamonochloramidobenzanilid ist in Eisessig leicht, dagegen schwer löslich in Alkohol und

unlöslich in Chloroform, Aether, Aceton und Petroleumäther.

Mit Wasserdampf ist die Base nicht flüchtig. Aus der wässerigen Lösung der Salze wird dieselbe durch Natriumacetat, wie schon bemerkt, gefällt, während Natriumhydroxyd zuerst zwar eine Fällung verursacht, die aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder verschwindet. Die Base scheint darnach hier die Rolle einer schwachen Säure zu spielen; ebenso ergiebt sich ihr schwach basischer Charakter daraus, dass das salzsaure Salz schon bei anhaltendem Waschen mit kaltem Wasser zerlegt wird.

Bei der Analyse des aus Eisessig umkrystallisirten Produktes wurden folgende Zahlen erhalten:

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

0,1737 Grm. der Verbindung gaben 0,4333 Grm. CO_2, entsprechend 0,1182 Grm. C oder 68,03% C; 0,0584 Grm. H_2O, entsprechend 0,0065 Grm. H oder 3,73% H.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas).

0,1434 Grm. der Verbindung lieferten bei 22° C. und 749 mm Barometerstand 16 CC Stickstoff entsprechend 0,0179 Grm. Stickstoff oder 12,44% N.

Chlorbestimmung (nach Carius).

0,1040 Grm. der Verbindung lieferten 0,0665 Grm. Chlorsilber entsprechend 0,0164 Grm. Chlor = 15,80% Cl

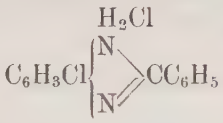
Berechnet für $C_{13}H_9ClN_2$		Gefunden:
C_{13} = 156	= 68,27%	68,03%
H_9 = 9	= 3,94 „	3,73 „
N_2 = 28	= 12,26 „	12.44 „
Cl = 35,5	= 15,53 „	15,80 „
228,5	= 100,00%	100,00%

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{13}H_9ClN_2$, daher hierdurch bewiesen ist, dass durch Reduktion des Parachlororthonitrobenzanilids in der That eine Anhydrobase entsteht. Diese Zusammensetzung der Verbindung bestätigt sich auch durch die Analyse der erhaltenen Salze.

Salze des Anhydroparamonochloramidobenzanilids.

Durch Auflösen der Base in siedender, verdünnter Salzsäure erhält man das

salzsaure Salz.



Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in höchst feinen, langen Nadeln ab, die sich hautartig zusammenlegen; für die salzsauren Salze vieler Anhydrobasen ist diese Art zu krystallisiren charakteristisch.

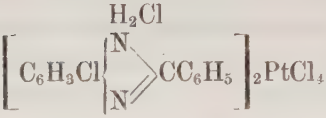
Das Salz wurde abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und bei 130° C. zur Verjagung der anhaftenden Salzsäure getrocknet. Es ist nicht rathsam, den Niederschlag mit Wasser nachzuwaschen, weil sonst ein grosser Theil der Salzsäure abgespalten wird.

Chlorbestimmung (nach Carius).

0,0912 Grm. des Salzes gaben 0,0987 Grm. Chlorsilber entsprechend 0,0244 Grm. Chlor oder 26,75% Cl.

Berechnet:		Gefunden:
$C_{13}H_9N_2H$ = 194		
Cl_2 = 71	26,79%	26,75%
265,0		

Platindoppelsalz.



Durch Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid im Ueberschuss erhält man diese Verbindung als gelbrothen Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in sehr schönen, gelblichrothen Prismen erhalten wurde.

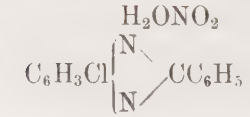
In Alkohol ist dieses Salz sehr schwer löslich, leicht in salzsäurehaltigem Wasser.

Platin-Bestimmung.

0,3248 Grm. der lufttrockenen Verbindung gaben nach dem Glühen im Porzellantigel 0,0720 Grm. Platinschwamm = 22,17% Pt.

Berechnet:		Gefunden:
$(C_{13}H_9N_2ClHCl)_2Cl_4 = 672$		
$Pt = 194,5 = 22,40\%$		22,17%
866,5		

Das salpetersaure Salz.



wurde in gleicher Weise wie das salzsaure Salz dargestellt. Es bildet schöne, farblose, fächerartig vereinte Nadeln und ist in heissem Wasser etwas löslicher, als das salzsaure Salz.

Die Analyse desselben ergab:

Stickstoffbestimmung (nach Dumas).

0,1280 Grm. des Salzes lieferten bei 22° C. und 752 mm Barometerstand 16,5 CC Stickstoff, entsprechend 0,0185 Grm. Stickstoff = 14,45% N.

Berechnet:		Gefunden:
$C_{13}H_{10}ClO_3$ = 249,5		
N_3 = 42	= 14,41%	14,45%
291,5		

Auch aus diesen Daten ergiebt sich zur Genüge, dass durch Reduktion der erhaltenen Nitroverbindung eine Anhydroverbindung entstanden ist und, da diese Anhydrobildung bedingt ist durch die Orthobeziehung der Amidogruppen, so ergiebt sich, dass die Nitrirung in Uebereinstimmung mit den bis jetzt erkannten Gesetzmässigkeiten derart erfolgt ist, dass die Nitrogruppe in Orthobeziehung zur substituirten Amidogruppe tritt, also nach der üblichen Anschauung der Amidogruppe benachbart.

Orthochlornitrobenzanilid.

$$C_6H_3\begin{cases}\overset{I}{N}HCOC_6H_5\\ \overset{0}{Cl}\\ NO_2\end{cases}$$ Schmelzpunkt 76° C.

Das gut getrocknete Orthochlorbenzanilid wurde in kleinen Mengen in rauchende Salpetersäure eingetragen, ohne dass eine Abkühlung erforderlich war. Die Nitroverbindung wurde mit Wasser als hellgelbe Masse ausgefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und unter Einleiten von Wasserdampf das nicht nitrirte Orthochlorbenzanilid abgetrieben, wobei sich ergab, dass bei weitem der grösste Theil noch nicht nitrirt war.

Eine in der Wärme vorgenommene Nitrirung ergab theilweise Verharzung.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Theil wurde aus Alkohol einige Male umkrystallisirt und daraus in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten.

Das Orthochlornitrobenzanilid ist in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol, Aether und Petroleumäther schwer löslich.

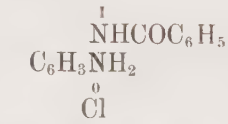
Stickstoffbestimmung.

0,2501 Grm. der lufttrockenen Verbindung lieferten 23 CC Stickstoff, bei einem Barometerstand von 747 mm und einer Temperatur von 22° C., entsprechend 0,0256 Grm. N gleich 10,24% N.

	Berechnet:			Gefunden:
C_{13}	= 156	=	56,43%	—
H_9	= 9	=	3,27 „	—
N_2	= 28	=	10,14 „	10,24%
Cl	= 35,5	=	12,80 „	—
O_3	= 48	=	17,36 „	—
	276,5		100,00%	

Die Nitroverbindung ergab, der Reduktion unterworfen, das:

Orthochloramidobenzanilid.



Bei Ausführung der Operation wurde die trockene Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure behandelt, und die Umsetzung, da die Reaction nicht von selbst eintrat, durch Erwärmen unterstützt.

Nach Beendigung derselben wurde die klare Lösung von dem ungelöst gebliebenen Zinn befreit und abgekühlt, wobei schwachgelbe Flocken ausfielen. Dieselben abfiltrirt

und in Alkohol gelöst, schieden sich dann aus dieser Lösung in schönen Krystallen aus. Dieselben stellten das Zinndoppelsalz der Amidoverbindung dar, und wurden daher in heissem Wasser gelöst, nach dem Abrauchen der Säure mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Das Filtrat von Schwefelzinn wurde mit Binatriumcarbonat versetzt, und die so ausgefällte Base in Alkohol gelöst. Da sich jedoch hierbei dieselbe nicht gut krystallisirt ausschied, führte ich sie in das Platindoppelsalz über.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung entstand ein Niederschlag, der sich jedoch beim Erhitzen wieder auflöste. Aus dieser Lösung schieden sich granatrothe, quadratische Krystalle des Doppelsalzes aus, welche abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet der Analyse unterworfen, folgende Zahlen ergaben:

Platin-Bestimmung.

0,1540 Grm. des Salzes lieferten nach dem Glühen im Porzellantigel 0,0329 Grm. Platinschwamm, entsprechend 21,36% Pt.

die Verbindung $(C_6H_3\overset{1}{N}HCOC_6H_5\ \overset{0}{Cl}\ NH_2, HCl)_2\,PtCl_4$

Enthält:		Gefunden:
$(C_{13}H_{11}N_2OClHCl)_2Cl_4 = 708$		—
$Pt = 194,5$	$= 21,55\%$,	21,36%
902,5		

Da nun hier, wie die Analyse ergiebt, keine Anhydrobase zu entstehen scheint, so kann die Nitrogruppe nur in die Meta- oder Parabeziehung zur substituirten Amidogruppe getreten sein.

Eine weitere Angabe über die hier stattfindenden Beziehungen lässt sich aus obiger Analyse nicht ableiten.

Einige Derivate des Metachloranilins.

Die dargestellten Metaverbindungen sind sammt und sonders sehr schlecht charakterisirt.

Das Metachloranilin ist flüssig und schwierig rein darzustellen; das entsprechende Benzanilid war erst nach sechsmaligem Umkrystallisiren und Abpressen rein zu erhalten.

Das Urethan wurde durch Erhitzen von Chlorkohlensäureäther mit dem salzsauren Salze im geschlossenen Rohre auf 120° C. erhalten. Der Röhreninhalt wurde zur Entfernung des nicht umgesetzten Chlorkohlensäureäthers mehrmals mit Wasser gewaschen.

Er bildet dann eine zähe Masse, welche in Eisessig und Alkohol sehr leicht löslich ist. Aus beiden Lösungsmitteln schied sich das Metachlorphenylurethan wieder als eine zähe Masse ab. Es gelang nicht, durch Destilliren mit Wasserdampf, oder Ansäuren der Lösung mit verdünnter Salzsäure durch Extrahiren mit Aether, das Urethan in reinem Zustande zu gewinnen.

Durch Eintragen von Metachlorbenzanilid in Salpetersäure versuchte ich das **Metachlornitrobenzanilid** darzustellen.

Nach dem Ausfällen mit Wasser schied sich eine bräunlich gelbe Masse aus, während ausserdem auf der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Oel schwamm. Die ganze Masse wurde dann abfiltrirt und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich zunächst harzartige Produkte aus, die durch Abfiltriren entfernt wurden, später wurden rothe Krystalle erhalten, welche ich jedoch von dem mit ausgeschiedenen und sehr hartnäckig anhaftenden Oel nicht zu trennen vermochte. Da auch ein Versuch, in Eisessig das Anilid zu nitriren, dasselbe Resultat ergab, versuchte ich das erhaltene Produkt in das **Metachloramidobenzanilid**

$$C_6H_3\begin{cases}^{1}NHCOC_6H_5\\ NH_2\\ ^{m}Cl\end{cases}$$

ohne weitere Charakterisirung der Nitroverbindung überzuführen. Die Reduktion wurde wie bei der Paraverbindung mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure unter Erwärmen in einem mit Steigrohr versehenen Kolben vorgenommen.

Nach Beendigung der Reaction, die hier ziemlich träge vor sich geht, wurde der Kolbeninhalt abfiltrirt, der Rückstand mechanisch von dem noch nicht angegriffenen Zinn befreit und in Alkohol gelöst.

Das Filtrat der amidirten Masse lieferte, nachdem die Säure abgestumpft war, durch Ausschütteln mit Aether weitere Mengen der Base.

Da das salzsaure Salz nicht krystallisirt erhalten wurde, führte ich die ganze Menge in die freie Base über. Aus der alkoholischen Lösung, die eine sehr starke Fluorescenz zeigte, die mit der Verdünnung zunahm, waren sehr schwierig Krystalle zu erhalten.

Die Metaverbindung zeigt überhaupt eine auffallende Trägheit im Krystallisiren.

Erhitzt man sie mit Alkohol, so schmilzt sie und bleibt als dunkelgelbes Oel auf dem Boden liegen, erst beim Kochen mit mehr Alkohol löst sie sich vollständig auf.

Concentrirt man dieselbe durch Abdampfen, so scheidet sich plötzlich das Salz wieder als klares Oel ab, das oft sehr langsam erstarrt und krystallinisch wird.

Bei einer ganz bestimmten nicht zu starken Concentration und längerem ruhigem Stehenlassen der Lösung scheiden sich gelbe, wenig einheitliche, mit einem Oel durchsetzte Krystalle aus, die durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt wurden. Eine Schmelzpunktbestimmung der so erhaltenen Substanz ergab 230° C.

Die geringe Menge und das zu einer Verbrennung sehr wenig einladende Aussehen der Krystalle bestimmten mich, die Amidoverbindung durch ihr Platindoppelsalz zu charakterisiren. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung entstand zuerst ein gelbrother Niederschlag, der beim Erhitzen jedoch wieder verschwand.

Die Lösung wurde dann von wenigen ungelöst bleibenden Theilen abfiltrirt, und das Filtrat noch etwas eingeengt. Daraus schieden sich kleine rothe Krystalle aus, die, der Analyse unterworfen, die erwartete Zusammensetzung des Platindoppelsalzes der Metaamidoverbindung von der Formel:

$$(C_6H_3{}^{I}NHCOC_6H_5{}^{m}NH_2Cl, HCl)_2PtCl_4$$ ergaben.

Platin-Bestimmung.

Aus 0,1320 Grm. des trockenen Salzes wurden durch Glühen 0,0276 Grm. Platin, entsprechend 20,91% Pt. erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
$(C_{13}H_{11}N_2OClHCl)_2Cl_4$	= 708	—
Pt	= 194,5 = 21,55%	20,91%
	902,5	

Auch hier weist die Bildung einer Amidoverbindung, ohne nachherige Wasserabspaltung, darauf hin, dass die Nitrogruppe nur in die Para- oder Metabeziehung zur benzoylirten Amidogruppe getreten sein kann.

Welche Beziehungen indessen hier stattfinden, muss, wie bei der entsprechenden Orthoverbindung, einer späteren Untersuchung überlassen bleiben.

Fasst man die Summe der hier mitgetheilten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

Die von Laubenheimer mitgetheilte, von Beilstein und Kurbatow bestätigte, Beobachtung, dass bei der Chlorirung von Nitrobenzol ein bei 45° C. schmelzendes Chlornitrobenzol entstehe, wurde vollständig bestätigt gefunden, dagegen wurde das Auftreten einer Isomeren, was Laubenheimer beobachtet hat, von mir nicht wahrgenommen.

Das bei 83° C. schmelzende, bei der Nitrirung von Chlorbenzol entstehende Chlornitrobenzol ist in der That als eine Paraverbindung aufzufassen, was durch Ueberführung des Parachlororthonitrobenzanilids in das Parachlornitranilin und durch die Bildung des Anhydrobenzanilids durch Amidirung der entsprechenden Nitroverbindung erwiesen wurde.

Weiter wurde durch vorliegende Untersuchung die Wahrscheinlichkeit nahe gelegt, dass das Orthochlorbenzanilid, ebenso wie das Metachlorbenzanilid, durch Nitrirung und nachherige Reduktion keine Anhydrobase liefert, während ein weiterer Nachweis, in welcher Weise die Nitrirung hier erfolgte, ausserhalb des Rahmens dieser Abhandlung liegt.

Göttingen, im Juli 1883.